

101825

LITERATUUR KOPIEEN

13

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 3139984 A1

⑤1 Int. Cl. 3:  
C07 F9/53  
C07 F9/32

②1 Aktenzeichen:  
②2 Anmeldetag:  
②3 Offenlegungstag:

P 31 39 884.3  
8. 10. 81  
28. 4. 83

DE 3139984 A1

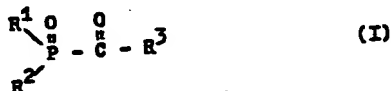
⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Henne, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

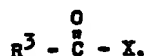


⑤4 Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

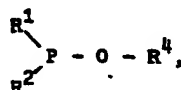
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden. Acylphosphinoxide der Formel



worin R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> für einen Alkyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen oder R<sup>2</sup> für einen Alkoxy-, Aryloxy- oder Arylalkoxyrest steht, R<sup>3</sup> für einen tertiären Alkylrest, einen tertiären Cycloalkylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl- oder Naphthylrest, der gegebenenfalls Halogen-, Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxy-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen trägt, werden durch Umsetzen eines Säurehalogenids der Formel



worin X für Cl oder Br steht, mit einem Alkoxyphosphin der Formel

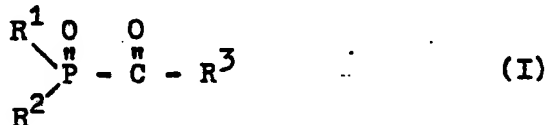


worin R<sup>4</sup> für einen Alkyl- oder Cycloalkylrest steht, bei 20 bis 150° C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und eines tertiären Amins hergestellt. Die erfindungsgemäß hergestellten Acylphosphinoxide eignen sich als Photoinitiatoren. (31 39 984)

DE 3139984 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I



10

worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  untereinander gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen mit 1 bis 3 Halogenatomen oder mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen, oder  $\text{R}^2$  für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder einen Arylalkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

15

20

25

$\text{R}^3$  für einen tert. Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen tert. Cycloalkylrest mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest steht, der einen bis vier Substituenten aus der Gruppe Halogen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste oder Phenylreste trägt,

30

35

08.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

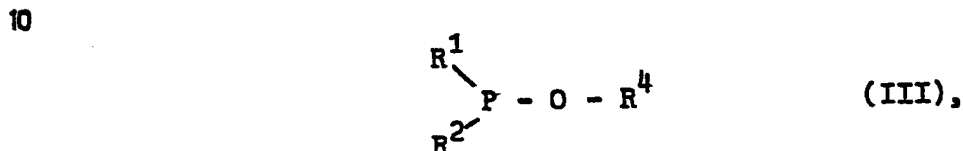
- 2 -

O.Z. 0050/035476

durch Umsetzen eines Säurehalogenides der allgemeinen Formel (II)



worin X für Cl oder Br steht, mit einer etwa äquimolaren Menge Alkoxyphosphin der allgemeinen Formel (III)



worin  $\text{R}^4$  für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht,

bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Säurehalogenid (II), eines tertiärenamins der allgemeinen Formel (IV)



worin  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  untereinander gleich oder verschieden sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste, Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen,

durchgeführt wird.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Säurechlorid und das tert. Amin ohne Lösungs-  
mittel oder mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt  
bei 20 bis 150°C vorgelegt werden und das unverdünnte  
oder in einem inerten Lösungsmittel gelöste Alkoxy-  
phosphin unter Abdestillieren des gebildeten Alkyl-  
chlorides bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis  
150°C zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Alkoxyphosphin und das tert. Amin unverdünnt  
oder in einem inerten Lösungsmittel vorgelegt werden  
und das unverdünnte oder in einem inerten Lösungs-  
mittel gelöste Säurechlorid bei einer Reaktionstem-  
peratur von 20 bis 150°C zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  $R^3$  für einen mindestens  
zweifach substituierten Phenylrest steht, der an den  
beiden zur Verknüpfung mit der Carbonylgruppe be-  
nachbarten C-Atomen durch Substituenten A und B  
substituiert ist, die untereinander gleich oder  
verschieden sind und für Halogenatome, 1 bis 6 Koh-  
lenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio- oder  
Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende  
Cycloalkyl- oder Phenylreste stehen, oder  $R^3$  für  
einen in 2- und 8-Stellung durch A und B substitu-  
ierten 1-Naphthyl- oder einen in 1- und 3-Stellung  
durch A und B substituierten 2-Naphthylring steht.

08.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

Q.Z. 0050/035476

Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden.

5

Aus DE-OS 28 30 927 und 29 09 994 sind bereits Acylphosphinoxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Photoinitiatoren bekannt.

10

Das dort beschriebene Herstellungsverfahren ist jedoch nur dann mit hohen Ausbeuten durchzuführen, wenn frisch destilliertes Säurechlorid und Alkoxyphosphin eingesetzt werden. Schon Wasserspuren im Säurechlorid, die sich bei der Durchführung im technischen Maßstab schwer ausschließen lassen, bringen die Reaktion zum Erliegen.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein demgegenüber vorteilhafteres Verfahren aufzuzeigen.

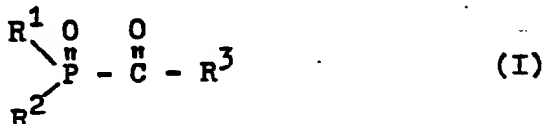
20

Überraschenderweise wurde gefunden, daß dies durch Zusatz von 1 bis 20 Mol-% tert. Amin zum Reaktionsansatz gelingt und die Reaktion so mit reproduzierbaren hohen Ausbeuten auch in großem Maßstab durchgeführt werden kann.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I

30



worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  untereinander gleich oder verschieden sind  
und für einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-

35

rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen mit 1 bis 3 Halogenatomen oder 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthiorest substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen, oder  $R^2$  für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder einen Arylalkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

10

$R^3$  für einen tert. Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen tert. Cycloalkylrest mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest steht, der einen bis vier Substituenten aus der Gruppe Halogen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste oder Phenylreste trägt,

15

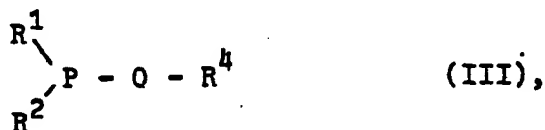
20

durch Umsetzen eines Säurehalogenides der allgemeinen Formel (II)



worin X für Cl oder Br steht, mit einer etwa äquimolaren Menge Alkoxyphosphin der allgemeinen Formel (III)

30



worin  $R^4$  für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder für einen Cycloalkylrest steht,

35

00.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 3 - C.

O.Z. 0050/035476

bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls  
in Anwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels.  
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion  
in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Säurehaloge-  
nid (II), eines tertiären Amins der allgemeinen Formel (IV)



worin  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  untereinander gleich oder verschieden  
sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste,  
Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten-  
den Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen,  
durchgeführt wird.

Bezüglich der für das erfindungsgemäße Verfahren zu ver-  
wendenden Einsatzstoffe und Verfahrensbedingungen ist  
im einzelnen folgendes auszuführen.

Als Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II)



kommen Säurechloride und -bromide in Frage. Bevorzugt  
werden die Säurechloride, wie sie z.B. schon in DE-OS  
28 30 927 und 29 09 994 genannt werden. Als Alkoxyphos-  
phine der allgemeinen Formel (III) kommen ebenfalls die  
bereits in den oben genannten DE-OSen angeführten in Be-  
tracht, wobei  $R^4$  vorzugsweise für einen 1 bis 4 Kohlen-  
stoffatome enthaltenden Alkylrest steht.

Derartige Alkoxyphosphine lassen sich beispielsweise nach dem von K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 12/1, Seiten 208 bis 209 bzw. 324 bis 330 beschriebenen Verfahren oder wie in der deutschen Patentanmeldung P 31 01 885.8 beschrieben, herstellen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Lösungsmittel sollen gegenüber Säurechloriden und Phosphinen inert sein. Derartige Lösungsmittel sind beispielsweise

10 Ether, wie Dialkylether, z.B. Dibutylether, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, cyclische Ether wie z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Heptan, Cyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Alkylaromaten, wie

15 Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Chloraromaten, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol; N,N-dialkylamide, wie Dimethylformamid oder Diethylacetamid, Dimethylacetamid; chlorierte oder fluorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, 1,1-Difluorethan, 1,2-Difluorethan sowie Gemische dieser

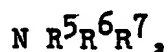
20 Lösungsmittel. Da Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitroverbindungen, Sulfoxide und Sulfone mit Alkoxyphosphinen der Formel (III) reagieren und primäre und sekundäre Amine sowie Hydroxylgruppen tragende Verbindungen mit Säurechloriden reagieren, sind sie für das erfindungsgemäße Verfahren nicht als Lösungsmittel geeignet.

25

Die inertesten organischen Lösungsmittel werden im allgemeinen in Mengen von 0 bis 1000, vorzugsweise 0 bis 300 Vol.%, bezogen auf Säurechlorid eingesetzt.

30

Als tertiäre Amine der allgemeinen Formel (IV)



35



5 worin  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  untereinander gleich oder verschieden sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste, Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen können, eignen sich beispielsweise Trimethylamin, Tributylamin, Methyl-diethylamin, N,N-Dipropylanilin sowie Gemische dieser Amine; bevorzugt sind Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin.

10 Säurechlorid (II) und Alkoxyphosphin (III) werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen miteinander zur Umsetzung gebracht.

15 Das tertiäre Amin wird in Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf Säurehalogenid (II) eingesetzt.

20 Als Temperaturbereich, innerhalb dessen die Umsetzung erfindungsgemäß durchgeführt wird, kommt ein Bereich zwischen etwa 20 und 150°C in Frage, wobei die innerhalb dieses Bereiches zu wählende Temperatur der Umsetzung auch von den Einsatzstoffen abhängt. So ist es beispielsweise empfehlenswert, bei Einsatz von Alkoxyphosphinen der Formel (III) mit  $R^2$  = Alkoxyrest niedrigere Temperaturen von etwa 40 bis 80°C zu wählen als bei Einsatz  
25 eines Alkoxyphosphins mit  $R^1$  und  $R^2$  = Phenyl oder o-Tolyl, wofür Temperaturen zwischen 60 und 110°C zu bevorzugen sind.

30 Auch kann die Anwendung von Druck, beispielsweise von 1 bis 20 bar, von Vorteil sein, um bei der Reaktion gebildetes Alkylchlorid bei Temperaturen von 20 bis 60°C in technisch einfacher Weise verflüssigen zu können.

Erfindungsgemäß bevorzugt kann entweder das Säurechlorid (II) und das tert. Amin (IV) ohne Lösungsmittel oder mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt vorgelegt werden und bei Temperaturen von 20 bis 150°C das unverdünnte  
5 oder in einem inerten organischen Lösungsmittel gelöste Alkoxyphosphin (III) unter Abdestillieren des gebildeten Alkylchlorids zugegeben werden oder das Alkoxyphosphin (III) wird zusammen mit dem tert. Amin (IV) unverdünnt oder in inertem organischem Lösungsmittel gelöst vorgelegt  
10 und das Säurechlorid (II) unverdünnt oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 150°C zugegeben.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Ver-  
15 fahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der Formel (I) einsetzen, worin  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannte Bedeutung haben und  $R^3$  für einen mindestens zweifach substituierten Phenylrest steht, der an den beiden zur Verknüpfung mit der Carbonylgruppe benachbarten C-Atomen  
20 durch Substituenten A und B substituiert ist, die untereinander gleich oder verschieden sind und für Halogenatome, für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio- oder Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkyl- oder Phenylreste stehen, oder  
25  $R^3$  für einen in 2- und 8-Stellung durch A und B substituierten 1-Naphthyl- oder einen in 1- und 3-Stellung durch A und B substituierten 2-Naphthylring steht.

Beispiele für derartige erfindungsgemäß herstellbare bevorzugte Verbindungen sind in der DE-OS 29 09 994 und  
30 in der deutschen Patentanmeldung P 31 33 419.9 genannt.

Für den Fall, daß  $R^1$  und  $R^2$  Phenyl- bzw. o-Tolylreste sind, liefert der Zusatz des unverdünnten, gegebenenfalls rohen  
35 (= nicht destillierten) Alkoxyphosphins zu unverdünntem

00.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

-X- 10.

O.Z. 0050/035476

5 "Gemisch von Säurechlorid und tert. Amin die besten Ausbeuten. Bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I), deren Schmelzpunkt oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, kann gegebenenfalls gegen Ende der Reaktion ein geeignetes inertes organisches Lösungsmittel zugegeben werden.

10 Die Zugabe des Säurechlorids (II) zum, gegebenenfalls mit inertem organischen Lösungsmitteln verdünnten, Gemisch aus Alkoxyphosphin (III) und tert. Amin (IV) ist besonders dann vorteilhaft, wenn die reaktiveren Alkyl/Aryl-dialkoxyphosphine der Formel (III) eingesetzt werden. An inertem organischem Lösungsmittel können dabei 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3 Volumenteile Lösungsmittel/Gewichtsteil Alkoxyphosphin mitverwendet werden.

15 Viele der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen sind kristallin und fallen beim Abkühlen und gegebenenfalls nach Abziehen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung aus, oder sie lassen sich in geeigneter Weise aus der Reaktionslösung ausfällen. Als Fällungsmittel können dabei Alkane, wie Heptan, Paraffin  
20 oder Wasser dienen, wenn das Reaktionsprodukt vorher in einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol aufgenommen wurde. Die erhaltenen Produkte können noch  
25 nach üblichen Verfahren weiter gereinigt werden.

Erfindungsgemäß erhaltene flüssige Acylphosphinoxide können zur Reinigung destilliert werden. Das in der Reaktionslösung vorhandene tert. Amin kann gegebenenfalls  
30 mit 5 bis 10 %iger HCl ausgewaschen werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Acylphosphinoxide eignen sich als Photoinitiatoren.

35

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteile wie 1 zu kg.

5

Beispiel 1

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

Für alle Teilbeispiele A, B, C, D wurden die Einsatzstoffe  
 10 Trimethylbenzoesäurechlorid (96 %ig, Rest: isomere Säurechloride) und Ethoxydiphenylphosphin (98 %ig) frisch destilliert. Die Konzentration des Reaktionsproduktes  
 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid in der Reaktionslösung nach Reaktionsende und im ausgefällten und  
 15 getrockneten Reaktionsprodukt wurde UV-spektroskopisch (Lösungsmittel Toluol, Absorptionsmaximum bei 382 nm) bestimmt. Als Referenz diente eine mehrfach umkristallisierte Probe, Fp. 92 bis 94°C, mit einem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  (382 nm, Toluol) =  $656 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{cm}}$

20

182,5 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (II) wurden bei 80°C mit den in der Tabelle 1 angegebenen Zusätzen vorgelegt. Es wurde dann unter Rühren 235 Teile Ethoxydiphenylphosphin (III) (Molverhältnis (II):(III)=1:1,02)  
 25 in 90 min zugetropft und anschliessend 2 Stunden bei 80°C nachgerührt. Der Kolbeninhalt wurde gewogen, eine 0,5 g-Probe zur Bestimmung des Produktgehaltes entnommen, 220 Volumenteile Toluol zugesetzt, auf unter 50°C abgekühlt, 185 Volumenteile Heptan zugetropft und 16 Stunden  
 30 bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 2 Stunden im Eisbad bei 0°C nachgerührt, abgesaugt und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute vor Aufarbeiten, Produktgehalt des trockenen Produktes und Ausbeute in Prozent der Theorie  
 35 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

00.10.01

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 9 - 12 .

0.2. 0050/035476

Tabelle 1: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

Versuch	Zusätze zum Trimethylbenzoylchlorid		Ausbeute nach Reaktionsende vor Aufarbeiten		Ausbeute isoliertes Produkt			
	Triethylamin Teile	Mol (bezogen auf Säurechlorid)	H <sub>2</sub> O Teile	% Gehalt im Reaktionsansatz	% d. Th. ger. 100 %	Menge Teile	%-Gehalt	% d. Th. (ger. 100 %)
A	0	0	0	77,6	82,5	342,7	87,7	86,4
B	5	0,05	0	85,4	90,2	330,0	90,1	85,4
C	0	0	0,36	33,0	36,8	54,3	5,5	0,86
D	5	0,05	0,36	79,8	85,9	345,0	89,2	88,4

Versuch A entspricht im wesentlichen Beispiel 1 aus DE-OS 29 09 994. Zusatz von 5 Teilen Triethylamin (Versuch B) zum Säurechlorid ändert die Ausbeute innerhalb der Fehlergrenze der UV-Messung ( $\pm 3\%$ ) nicht. Werden dem vorgelegten Säurechlorid 2 o/oo Wasser zugesetzt, so sinkt die Produktausbeute auf unter 50 % des Wertes von A, B ab. Anstelle des gewünschten Produktes wird bei der Aufarbeitung entsprechend Versuch A, B ein anderes Produkt isoliert, das nur 5,5 % des gesuchten Reaktionsproduktes einschließt. Zusatz von 2 o/oo Wasser zum aminhaltigen Ansatz B (Versuch D) beeinflusst hingegen die Ausbeute nicht.

#### Beispiel 2

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis-(o-tolyl)-phosphinoxid

2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid und Methoxy-bis-(o-tolyl)-phosphin wurden zunächst frisch destilliert.

400 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (II) wurden mit den in Tabelle 2 angegebenen Zusätzen bei 100°C in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei dieser Temperatur wurden während 2 Stunden 560,3 Teile Methoxy-bis-(o-tolyl)-phosphin zugetropft. Dann wurde 2 Stunden bei 100°C weitergerührt, 220 Volumenteile Dioxan zugegeben und eine weitere Stunde bei 100°C weitergerührt. Anschließend wurde auf 10°C abgekühlt, 45 Minuten bei 10°C gerührt und das Produkt abgesaugt und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der Produktgehalt des trockenen Rohproduktes wurde UV-spektroskopisch bestimmt (vgl. Beispiel 1) und ist zusammen mit der Ausbeute in Prozent der Theorie in Tabelle 2 zusammengestellt.

00.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 11/ - 14.

O.Z. 0050/035476

Tabelle 2: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis-(tolyl)-phosphinoxid

5	Zusätze zum Trimethylbenzoylchlorid			Ausbeute Menge Teile	isoliertes Produkt	
	Diethylanilin Teile	Mol bez. auf Säure- chlorid	H <sub>2</sub> O Teile		% Gehalt	% d. Th.
10	A 10	0	0	644,2	98,3	76,6
	B 16,4	0,05	0	648,7	97,6	76,5
	C 0	0	0,800	72,3	9,2	0,8
	D 16,4	0,05	0,800	655,3	95,7	75,8

15

Beispiel 3

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester

20 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid und Phenyl-diethoxyphosphin wurden zunächst frisch destilliert.

99 Teile Phenyl-diethoxyphosphin und die in Tabelle 3 angegebenen Zusätze wurden in 250 Volumenteilen Toluol gelöst. Bei 80°C wurde in 1,5 Stunden 91,3 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid zugetropft. Es wurde 2 Stunden bei 80°C nachgerührt. Dann wurde zweimal mit 35 Volumenteilen einer 5 %igen Salzsäure gewaschen, die bei 20°C mit Natriumchlorid gesättigt worden war, und anschließend mit 35 Volumenteilen 10 %iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein flüssiger Rückstand, dessen Produktgehalt UV-spektroskopisch bestimmt wurde. Der Produktgehalt des Rückstandes und die Ausbeute in % der Theorie ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

35

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 12 - 15 .

O.Z. 0050/035476

Tabelle 3: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoylphenyl-  
phosphinsäureethylester

5	Zusätze zum Trimethyl- benzoylchlorid			Ausbeute		Produkt
	Triethylamin Teile	Mol bez. auf Säure- chlorid	H <sub>2</sub> O	Menge Rück- stand	% Gehalt	% d.Th.
10	A 0	0	0	158	89,0	89
	B 2,5	0,05	0	150	92,3	87,6
	C 0	0	0,200	140	27,5	24,4
	D 2,5	0,05	0,200	165	83,0	86,7

15

20

25

30

35